

CHEMICALLY ADSORBED FLUORINE CONTAINED LAMINATED MONOMOLECULAR FILM AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

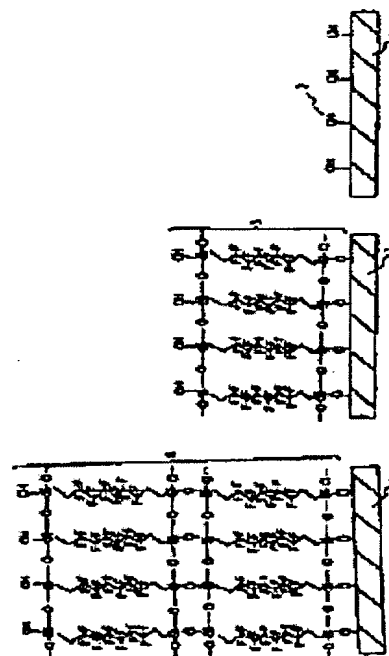
Patent number: JP4367721
Publication date: 1992-12-21
Inventor: OGAWA KAZUFUMI; SOGA SANEMORI; MINO NORIHISA
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: B01F17/54; B01J19/00; B32B9/00
- european:
Application number: JP19910143497 19910614
Priority number(s): JP19910143497 19910614

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP4367721

PURPOSE: To provide a chemically adsorbed fluorine contained thin laminated monomolecular film free from pinholes which has a good adhesion with a substrate and excellent water-oil repellent or hydrophilic oil-repellent properties and its preparation method. **CONSTITUTION:** A substrate 1 having hydroxy groups 2 on the surface is brought into contact with a solution containing compounds having more than one chlorosilyl groups at least at the ends of the molecule, for example $\text{CCl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$. The treated substrate, after being washed, is reacted with water to form the first monomolecular film 3. The first monomolecular film 3 is again treated with the solution, washed and reacted with water to form the second monomolecular film. A laminated monomolecular film 4 is thus formed. The laminated film can have more than two layers.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-367721

(43) 公開日 平成4年(1992)12月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 19/00		M 6345-4G		
B 0 1 F 17/54		6345-4G		
B 3 2 B 9/00		Z 7365-4F		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-143497

(22) 出願日 平成3年(1991)6月14日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 曾我 眞守

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

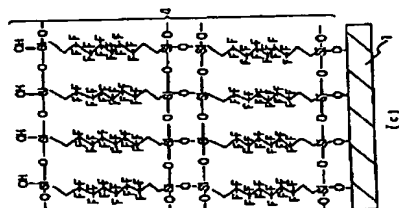
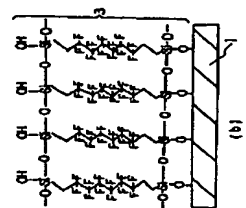
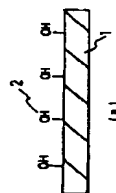
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フッ素系化学吸着単分子累積膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 基体と密着性よく且つ薄くてピンホールもなく、しかも撥水撥油性あるいは親水撥油性が優れたフッ素系化学吸着単分子累積膜及びその製造方法を提供する。

【構成】 表面に水酸基2を含む基体1を用意し、少なくとも分子片末端にクロロシリル基を複数個含む物質、たとえば $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を含む溶媒を接触させ、洗浄した後に水と反応させることにより、第1の単分子膜3を形成する。次に前記物質を含む溶媒を接触させ、洗浄した後にささらに水と反応させた後、第2の単分子膜を形成し累積膜4とする。累積膜は2層以上の多層であっても良い。



1

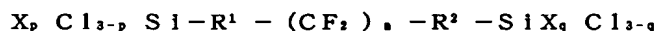
【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体表面に、第1の単分子膜が基体とシロキサン結合を介して形成され、その表面にシロキサン架橋結合を介して少なくとも第2の単分子膜が形成された累積膜であって、前記累積膜には少なくともフッ素を側鎖に含む分子鎖が存在していることを特徴とするフッ素系化学吸着単分子累積膜。

【請求項2】 最外層の単分子膜の表面が水酸基を有し、累積膜が親水撥油性を有する請求項1に記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜。

【請求項3】 最外層の単分子膜の表面がフッ化炭素基を有し、累積膜が撥水撥油性を有する請求項1に記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜。

【請求項4】 表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を分子両末端に含むフッ化炭素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記基体表面の水酸基と前記フッ化炭素系界面活性剤の一端のクロロシリル*

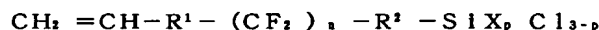


(ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、p、qは0または1または2)を用いる請求項4に記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項6】 表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を一端に含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記基体表面の水酸基と前記活性剤の一端のクロロシリル基とを反応させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分な前記活性剤を洗浄除去し前記基体上に第1の単分子膜を形成する工程と、第1の単分子膜表面の反応性官能基をクロロシリル基に対して活性な基に変化させる工程とを含み、次いで下記AまたはBから選ばれる工程を含むことを特徴とするフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。A：前記第1の単分子膜の表面に、一端にクロロシリル基を有し他の一端にフッ化炭素基を有する直鎖状フッ化炭素分子からなるフッ素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記第1の単分子膜の表面の水酸基と前記直鎖状フッ化炭素分子のクロロシ*



(ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、pは0または1または2)を用い、 $HSi(CH_3)_3$ - 基を化学*



(ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、pは0または1または2)を用い、反応性ガス雰囲気中でエネルギービームを照射してクロロシリル基に対して活性な官能基に変換する請求項6に記載のフッ素系化学吸着単分子

2

*基とを反応させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分な前記活性剤を洗浄除去し、次いで水と反応させて、前記基体上にシロキサン結合を介して第1の単分子膜を形成する工程とを含み、次いで下記AまたはBから選ばれる工程を含むことを特徴とするフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。A：前記第1の単分子膜の表面に、前記第1の単分子膜を形成する工程を少なくとも1回繰り返して第2の単分子膜を累積させる。B：前記第1の単分子膜の表面に、一端にクロロシリル基を有し他の一端にフッ化炭素基を有する直鎖状フッ化炭素分子からなるフッ素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記第1の単分子膜の表面の水酸基と前記直鎖状フッ化炭素分子のクロロシリル基とを反応させ、第2の単分子膜を累積させる。

【請求項5】 クロロシリル基を分子両末端に含むフッ化炭素系界面活性剤として、

*シリル基とを反応させ、第2の単分子膜を累積させる。

20 B：前記第1の単分子膜の表面に、クロロシリル基を分子両末端に含むフッ化炭素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記第1の単分子膜表面の反応性官能基と前記フッ化炭素系界面活性剤の一端のクロロシリル基とを反応させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分な前記活性剤を洗浄除去し、次いで水と反応させ、第2の単分子膜を累積させる。

【請求項7】 クロロシリル基を一端に複数個含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤として、



30 (ただし、nは整数、 R^1 は不飽和基またはジメチルシリル基、 R^2 、 R^3 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、pは0または1または2)を用いる請求項7記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項8】 クロロシリル基を一端に複数個含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤として、

40★処理してHO-基に変換する請求項6に記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項9】 クロロシリル基を一端に複数個含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤として

累積膜の製造方法。

【請求項10】 表面に水酸基を含む基体として金属、セラミック、またはガラスを用いる請求項4または6に記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。

50 【請求項11】 表面に水酸基を含む基体として、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で処理して親水性化し

たプラスチックを用いる請求項4または6に記載のフッ素系化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ化炭素系化学吸着単分子累積膜およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、撥水撥油性や親水撥油性を必要とする電化製品、乗り物、産業機器等で用いる従来のフロロカーボン系コーティング膜の代替を目的としたフッ化炭素系化学吸着単分子膜を累積する発明に関するものである。

【0002】

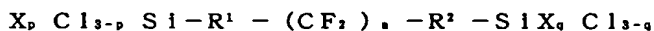
【従来の技術】従来より広く用いられているフロロカーボン系コーティング膜の製造方法は、一般に、Al（アルミ）、銅、ステンレスなどの金属基体などの表面をワイヤブラシや化学エッチング等で荒し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し乾燥後、400℃程度で1時間程度加熱（ベーキング）をおこない、基体表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法では製造が容易である反面、ポリマーと基体は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着性に限界があり、また、コーティング膜表面は400℃の高温ベーキングをおこなうため表面が平坦化されて良好な撥水撥油性が得られなかった。従って、電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては不十分であった。

【0004】さらにまた、コートされたフロロカーボン系コーティング膜の表面を親水性とするためプラズマ処理する方法が用いられているが特性的には満足できるものがなかった。

【0005】以上述べてきた従来法の欠点に鑑み、本発明の目的は、基体と密着性よく且つ薄くてピンホールも無く、しかも撥水撥油性あるいは親水撥油性が優れたフッ素系コーティング膜に代わる薄膜の作成方法を提供*



（ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表すがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、p、qは0または1または2）を用いることが好ましい。

【0010】次に本発明の第2の製造方法は、表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を一端に含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記基体表面の水酸基と前記活性剤の一端のクロロシリル基とを反応させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分な前記活性剤

*し、電化製品や乗り物、産業機器等に必要とされる撥水撥油性や親水撥油性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする機器の性能を向上させることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のフッ素系化学吸着単分子累積膜は、基体表面に、第1の単分子膜が基体とシロキサン結合を介して形成され、その表面にシロキサン架橋結合を介して少なくとも第2の単分子膜が形成された累積膜であって、前記累積膜には少なくともフッ素を側鎖に含む分子鎖が存在していることを特徴とする。

【0007】前記本発明の累積膜の構成においては、最外層の単分子膜の表面が水酸基を有し、累積膜が親水撥油性を有することが好ましい。また前記本発明の累積膜の構成においては、最外層の単分子膜の表面がフッ化炭素基を有し、累積膜が撥水撥油性を有するものであることが好ましい。

【0008】次に本発明の第1の製造方法は、表面に水酸基を含む基体を用意し、クロロシリル基を分子両末端に含むフッ化炭素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記基体表面の水酸基と前記フッ化炭素系界面活性剤の一端のクロロシリル基とを反応させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分な前記活性剤を洗浄除去し、次いで水と反応させて、前記基体上にシロキサン結合を介して第1の単分子膜を形成する工程とを含み、次いで下記AまたはBから選ばれる工程を含むことを特徴とする。A：前記第1の単分子膜の表面に、前記第1の単分子膜を形成する工程を少なくとも1回繰り返して第2の単分子膜を累積させる。B：前記第1の単分子膜の表面に、一端にクロロシリル基を有し他の一端にフッ化炭素基を有する直鎖状フッ化炭素分子からなるフッ素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記第1の単分子膜の表面の水酸基と前記直鎖状フッ化炭素分子のクロロシリル基とを反応させ、第2の単分子膜を累積させる。

【0009】前記第1の製造方法においては、クロロシリル基を分子両末端に含むフッ化炭素系界面活性剤として、

を洗浄除去し前記基体上に第1の単分子膜を形成する工程と、第1の単分子膜表面の反応性官能基をクロロシリル基に対して活性な基に変化させる工程とを含み、次いで下記AまたはBから選ばれる工程を含むことを特徴とする。A：前記第1の単分子膜の表面に、一端にクロロシリル基を有し他の一端にフッ化炭素基を有する直鎖状フッ化炭素分子からなるフッ素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記第1の単分子膜の表面の水酸基と前記直鎖状フッ化炭素分子のクロロシリル基とを反応させ、第2の単分子膜を累積させる。B：前記第1

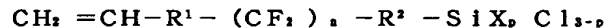
の単分子膜の表面に、クロロシリル基を分子両末端に含むフッ化炭素系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒を接触させて、前記第1の単分子膜表面の反応性官能基と前記フッ化炭素系界面活性剤の一端のクロロシリル基とを反応させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記基体上に残った余分な前記活性剤を洗浄除去し、次いで水と反応させ、第2の単分子膜を累積させる。

【0011】前記第2の製造方法においては、クロロシリル基を一端に複数個含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤として、

*10



(ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、pは0または1または2)を用い、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2 -$ 基を化学※



(ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、pは0または1または2)を用い、反応性ガス雰囲気中でエネルギービームを照射してクロロシリル基に対して活性な官能基に変換することが好ましい。

【0014】また、表面に水酸基を含む基体としては、金属またはセラミックやガラスを用いることが可能であり、また、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で処理して親水性化したプラスチックを用いることも可能である。

【0015】

【作用】前記本発明の構成によれば、任意の基体表面に、少なくともフッ素を含むシロキサン系単分子膜が累積された状態で基体と化学結合(共有結合)を介して形成できるので、基体と密着性よく且つピンホール無く、厚さの薄い累積膜とすることができる。

【0016】また最表面層はフッ化炭素基や水酸基に置換できるので、撥水撥油性あるいは親水撥油性が優れたフッ素系コーティング膜に代わる薄膜を提供でき、電化製品や乗り物、産業機器等に必要とされる撥水撥油性や親水撥油性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする製品の性能を向上させることができる。

【0017】また本発明の前記第1~2の製造方法によれば、前記累積膜を効率良く合理的にかつ均一に形成できる。

【0018】

【実施例】以下に本発明のフッ化炭素系化学吸着単分子膜の累積に用いる化学吸着剤と単分子膜の累積方法の実施例を順に説明する。

【0019】本発明に関するフッ化炭素系単分子累積膜の作製には、両端にクロロシラン基($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 、基、n=1、2、3、Xは官能基)を有し、内部にフッ化炭素鎖を有する直鎖状のクロロシラン系界面活性剤な



(ただし、nは整数、 R^1 は不飽和基またはジメチルシリル基、 R^2 、 R^3 はアルキル基またはシリコン若しくは酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基の置換基、pは0または1または2)を用いることが好ましい。

【0012】また前記第2の製造方法においては、クロロシリル基を一端に複数個含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤として、

※処理してHO-基に変換することが好ましい。

【0013】また前記第2の製造方法においては、クロロシリル基を一端に複数個含む他の一端に反応性官能基を含む界面活性剤として

ら殆どすべてが使用可能であるが、特に、クロロシリル基を分子両末端に複数個含むフッ化炭素系界面活性剤として $\text{X} \cdot \text{Cl}_{3-p} \cdot \text{Si} - \text{R}^1 - (\text{CF}_2)_n - \text{R}^2 - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ 。(ただし、nは整数、 R^1 、 R^2 はアルキル基またはシリコンや酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基等の置換基、p、qは0または1または2)や、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_q - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ 。(ただし、nは整数、Rはアルキル基またはシリコンや酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基等の置換基、qは0または1または2)を用いると好都合である。

【0020】また、他のフッ化炭素系化学吸着単分子膜を累積する方法として、一端にクロロシラン基($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 、基、n=1、2、3、Xは官能基)を他の一端に不飽和基を有し、内部にフッ化炭素鎖を有する直鎖状のクロロシラン系界面活性剤なら殆どすべてが使用可能であるが、特に、フッ化炭素系界面活性剤として、 $\text{R}^1 - \text{R}^2 - (\text{CF}_2)_n - \text{R}^3 - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ 。(ただし、nは整数、 R^1 は不飽和基またはジメチルシリル基、 R^2 、 R^3 はアルキル基またはシリコンや酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基等の置換基、pは0または1または2)を用いると好都合であるが、以下、 $\text{Cl}_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_m - (\text{CF}_2)_n - (\text{CH}_2)_p - \text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_q - (\text{CH}_2)_r - \text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_s - (\text{CH}_2)_t - \text{SiCl}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_u - (\text{CF}_2)_v - (\text{CH}_2)_w - \text{SiCl}_3$ を用いてそれぞれ説明する。

【0021】実施例1

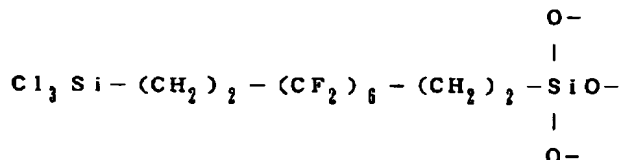
まず、図1に示すように、親水性基体1(金属やセラミック、ガラス、その他表面が酸化された基体ならよいが、プラスチック等の撥水性基体の場合は、表面を重クロム酸で処理して酸化し親水性にすればよい)を用意し

(図1(a))、よく乾燥した後、分子両末端にクロロシリル基を複数個含む物質、例えば $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用い、2wt%程度の濃度で溶かした80wt%ヘキサデカン(トルエン、キシレン、ジシクロヘキシル等でもよい)、12wt%四塩化炭素、8wt%クロロホルム溶液を調整し、前記基体を2時間程度浸漬すると、親水性*

*基体の表面は水酸基2が多数含まれているので、クロロシリル($-\text{SiCl}_3$)基を分子両末端に複数個含む物質の何れか片方の SiCl_3 基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ基体表面全面に亘り、下記化1に示す結合が生成される。

【0022】

【化1】

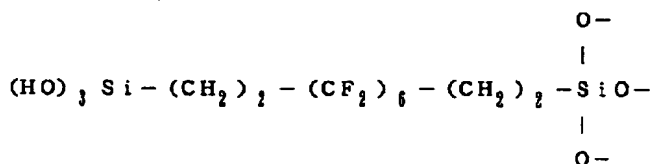


【0023】そこでさらに、有機溶剤でよく洗浄し基体表面に残留した余分の界面活性剤を除去し、水洗すると、下記化2で表わされるシロキサン系単分子膜3が、基体表面と化学結合(共有結合)した状態でおよそ15※

※オングストロームの膜厚で形成できた(図1(b))。

【0024】

【化2】



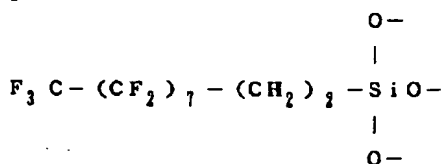
【0025】つぎに、化学吸着工程から水洗工程までをもう一度繰り返せば図1(c)で示される2分子膜4を作成できる。以下、同様に化学吸着工程から水洗工程を必要とする層数分繰り返すと、表面が水酸基で被われた親水撥油性できわめて密着強度の高いフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を作成できた。

【0026】実施例2

実施例1で2層単分子膜を累積した後、一端にクロロシリル基を複数個含む他の一端が3フッ化炭素で置換された物質、例えば $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用い、2wt%程度の濃度で溶かした80wt%ヘキサデカン(トルエン、キシレン、ジシクロヘキシル等でもよい)、12wt%四塩化炭素、8wt%クロロホルム溶液を調整し、前記累積膜の作成された基体を2時間程度浸漬すると、累積膜の表面は水酸基2が多数含まれているので、一端にクロロシリル基を複数個含む他の一端が3フッ化炭素で置換された物質の SiCl_3 基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ基体表面全面に亘り、下記化3で示す結合が生成される。

【0027】

【化3】



30

【0028】そこで、さらに、有機溶剤でよく洗浄し基体表面に残留した余分の界面活性剤を除去すると、表面がフッ化炭素基で被われた撥水撥油性できわめて密着強度の高いフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜5を製造できた(図2)。

【0029】なお、上記実施例では、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用いたが、他の例として下記に示す化合物なども使用できる。

40

【0030】 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CCF}_3(\text{CF}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、などである。

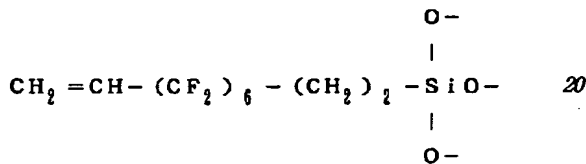
【0031】実施例3

まず、図3に示すように、親水性基体1(金属やセラミックス、ガラス、その他表面が酸化された基体ならよい

が、プラスチック等の撥水性基体の場合は、表面を重クロム酸で処理して酸化し親水性にすればよい)を用意し(図3(a))、よく乾燥した後、一端にクロロシリル基(-SiCl)を複数個含み他の一端にビニル基を含む物質、例えば $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}$ を用い、2wt%程度の濃度で溶かした80wt%ヘキサデカン(トルエン、キシレン、ジシクロヘキシル等でもよい)、12wt%四塩化炭素、8wt%クロロホルム溶液を調整し、前記基体を2時間程度浸漬すると、親水性基体の表面は水酸基2が多数含まれているので、一端にクロロシリル基(-SiCl)を複数個含み他の一端にビニル基を含む物質のSiCl基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ基体表面全面に亘り、下記化4に示す単分子膜6が生成される(図3(b))。

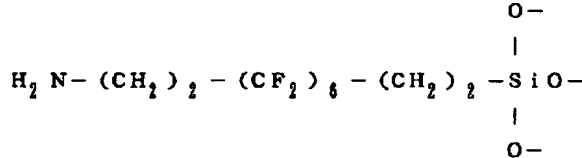
【0032】

【化4】

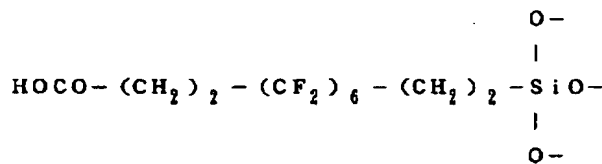


*

【0036】



30 【化7】



【0037】つぎに、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}$ を用いた化学吸着工程から水洗工程をもう一度繰り返すと図3(d)で示されるフッ化炭素基を含む2分子膜8を作成できた。

【0038】以下、同様に化学吸着工程からエネルギービーム照射工程を必要とする層数分繰り返すと、表面が水酸基やイミノ基等で被われた親水撥油性できわめて密着強度の高いフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を作成できた。

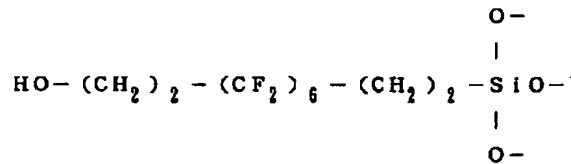
【0039】実施例4

実施例3で1層単分子膜を形成した後、一端にクロロシリル基を複数個含み他の一端が3フッ化炭素で置換された物質、例えば $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}$ を用い、2wt%程度の濃度で溶かした80

*【0033】そこで、さらに、有機溶剤でよく洗浄し基体表面に残留した余分の界面活性剤を除去し反応性ガス雰囲気中でエネルギービーム(電子線やイオンビーム、ガンマ線、紫外線等)を照射(例えば、空气中で電子線を5Mrad程度照射)すると、下記化5~7で表わされる分子の集まった単分子膜7が表面と化学結合した状態で形成できた(図3(c))。

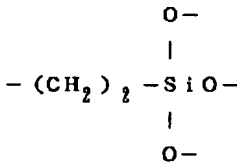
【0034】

【化5】

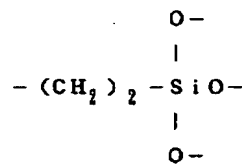


【0035】

【化6】



30 【化7】

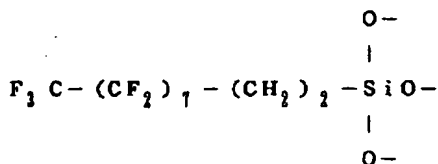


wt%ヘキサデカン(トルエン、キシレン、ジシクロヘキシル等でもよい)、12wt%四塩化炭素、8wt%クロロホルム溶液を調整し、前記累積膜の作成された基体を2時間程度浸漬すると、累積膜の表面は水酸基やイミノ基が多数含まれているので、一端にクロロシリル基を複数個含み他の一端が3フッ化炭素で置換された物質のSiCl基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ基体表面全面に亘り、下記化8に示す結合が生成される。

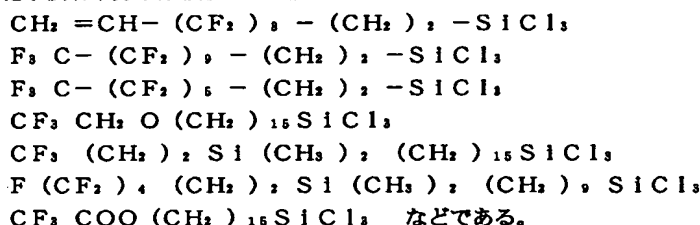
【0040】

【化8】

11



【0041】そこで、さらに、有機溶剤でよく洗浄し基体表面に残留した余分の界面活性剤を除去すると、表面がフッ化炭素基で被われた撥水撥油性できわめて密着強度の高いフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜9を製造でき*10



【0045】実施例5

まず、図5に示すように、親水性基体1（金属やセラミック、ガラス、その他表面が酸化された基体ならよいが、プラスチック等の撥水性基体の場合は、表面を重クロム酸で処理して酸化し親水性にすればよい）を用意し（図5（a））、よく乾燥した後、一端にクロロシリル基（ SiCl ）を複数個含み他の一端にジメチルシリル基（ $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2-$ ）を含む物質、例えば $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用い、2wt%程度の濃度で溶かした80wt%ヘキサデカン（トルエン、キシレン、ジ※

12

*きた（図4）。

【0042】なお、上記実施例で、最後の吸着工程で $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用いれば表面が親水性のフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を製造できる。

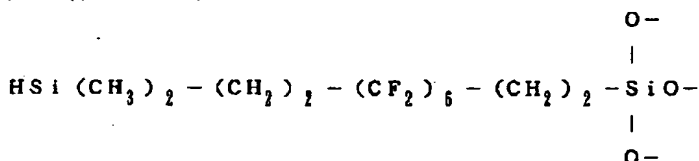
【0043】また、上記実施例では、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ や $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用いたが、下記の化合物でも利用できる。

【0044】

※シクロヘキシル等でもよい）、12wt%四塩化炭素、8wt%クロロホルム溶液を調整し、前記基体を2時間程度浸漬すると、親水性基体の表面は水酸基2が多数含まれているので、一端にクロロシリル基（ SiCl ）を複数個含み他の一端にジメチルシリル基を含む物質の SiCl 基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ基体表面全面に亘り、下記化9で示す単分子膜10が生成される（図5（b））。

【0046】

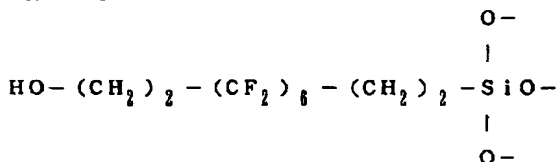
【化9】



【0047】そこで、さらに、有機溶剤でよく洗浄し基体表面に残留した余分の界面活性剤を除去した後、KFおよび KHCO_3 、 MeOH 、 THF を含む H_2O_2 溶液で10時間程度処理すると、下記化10で表わされる単分子膜11が表面と化学結合した状態で形成できた（図5（c））。

【0048】

【化10】



【0049】つぎに、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用いた

化学吸着工程から H_2O_2 処理工程をもう一度繰り返すと、図5（d）で示されるフッ化炭素基を含む2分子膜12を作成できた。

【0050】以下、同様に化学吸着工程から H_2O_2 処理工程を必要とする層数分繰り返せば、表面が水酸基で被われた親水撥油性できわめて密着強度の高いフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を作成できた。

【0051】なお、上記実施例で、最後の吸着工程で $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ を用いれば表面が撥水撥油性のフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を製造できる。

【0052】

【発明の効果】以上本発明によれば、任意の基体表面に、少なくともフッ素を含むフッ化炭素系単分子膜が累積された状態で基体と化学結合（共有結合）を介して形成でき、しかも最表面層はフッ化炭素基や水酸基に置換

13

できるので、基体と密着性よく且つピンホール無く、しかも撥水撥油性あるいは親水撥油性が優れたフッ素系コーティング膜に代わる薄膜を提供でき、電化製品や乗り物、産業機器等に必要とされる撥水撥油性や親水撥油性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする機器の性能を向上できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の表面が親水基で被われた親水撥油性フッ化炭素系化学吸着単分子累積膜の製造方法を説明するために用いた工程概念図である。

【図2】本願発明の表面がフッ化炭素基被われた撥水撥油性フッ化炭素系化学吸着単分子累積膜の製造方法を説明するために用いた工程概念図である。

【図3】本願発明の表面が親水基で被われた親水撥油性フッ化炭素系化学吸着単分子累積膜の製造方法を説明するために用いた工程概念図である。

14

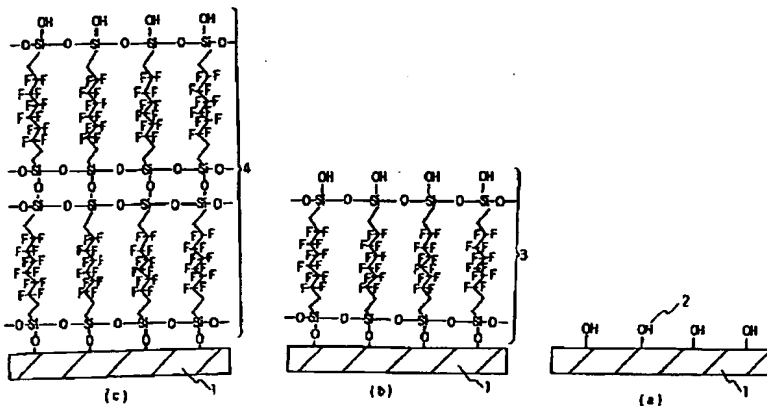
【図4】本願発明の表面がフッ化炭素基被われた撥水撥油性フッ化炭素系化学吸着単分子累積膜の製造方法を説明するために用いた工程概念図である。

【図5】本願発明の表面がフッ化炭素基被われた親水撥油性フッ化炭素系化学吸着単分子累積膜の製造方法を説明するために用いた工程概念図である。

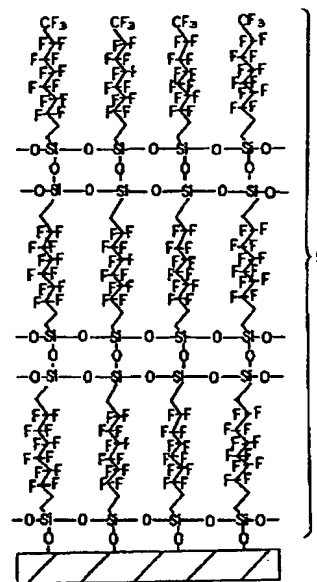
【符号の説明】

- 1 基体
- 2 水酸基
- 3, 11 親水撥油性フッ化炭素系単分子膜
- 4, 12 親水撥油性フッ化炭素系単分子累積膜
- 5, 8, 9 撥水撥油性フッ化炭素系単分子累積膜
- 6 ビニル基を含むフッ化炭素系単分子膜
- 7 表面改質されたフッ化炭素系単分子膜
- 10 -SH基を含むフッ化炭素系単分子膜

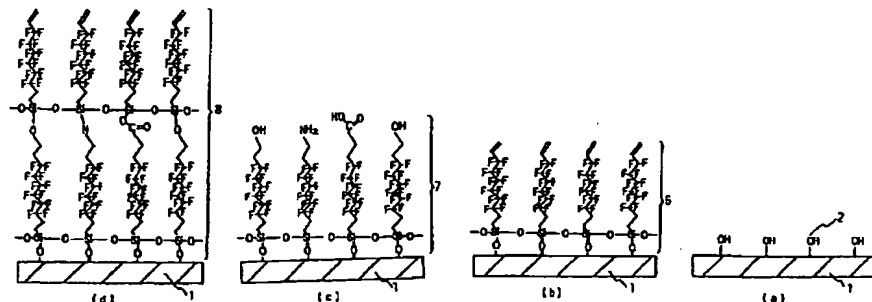
【図1】



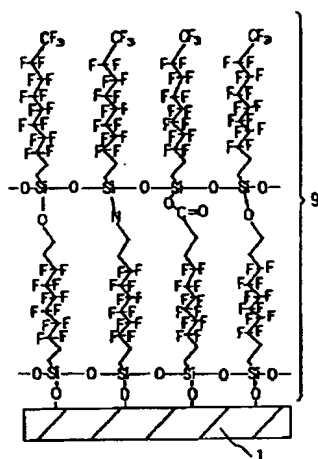
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

